Zur Kenntniss

der

Dibrom- und Dichlor-Xylole

im besondern

der in derselben durch Schwefelsäure bewirkten Atomwanderung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Erwin Koch

aus Moskau.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referent:
Privatdozent Dr. **Töhl.**

Im Anschluss an die Untersuchungen des Herrn Professor O. Jacobsen betreffend die molekulare Umlagerung beim Erhitzen mit Schwefelsäure, begann ich auf Anregung des Herrn Dr. Töhl die Dibromxylole und zwar die symmetrischen Verbindungen des Paraxyloles und des Orthoxyloles bezüglich ihres Verhaltens zu starker Schwefelsäure bei hoher Temperatur zu untersuchen. Bevor ich jedoch diese Versuche begann, führte ich die Umlagerung mit Schwefelsäure zu wiederholten Malen an dem symmetrischen Dibrommetaxylol aus. Meine hierbei erzielten Resultate stimmten genau mit denen des Herrn Professor Jacobsen[1]) überein, und erhielt ich gleich ihm als Hauptprodukt das flüssige benachbarte Dibrommetaxylol und zwar etwa 25 Prozent des angewandten festen symmetrischen Dibrommetaxyloles.

Bei der Darstellung der Dibromxylole verfuhr ich in der bekannten Weise, indem ich dem Xylol etwa 5 % Jod zusetzte und unter guter Kühlung und öfterem Schütteln allmählig die berechnete Menge Brom zufliessen liess. Dabei entstanden, wie bereits bekannt, isomere flüssige Dibromxylole, und

---

[1]) Bd. XXI. b. 2827.

zwar in bedeutender Menge bei der Ortho-, weniger bei der Meta- und sehr wenig bei der Para-Verbindung.

Umlagerung des Dibrompara- und Dibromortho-Xyloles.

Je 10 Gramm reinen Dibromparaxyloles vom constanten Schmelzpunkt 75,5 ° wurden mit 30 Gramm Schwefelsäure unter beständigem Schütteln schnell bis auf 210 ° erwärmt. Dabei wurde das Gemisch, das zuerst sehr zähflüssig war, allmählig dünnflüssig und färbte sich braun. Nach dem Erkalten zeigt es sich, dass noch keine genügende Reaktion eingetreten war, da das Dibromparaxylol wieder krystallinisch erstarrt war. Nunmehr erhitzte ich in derselben Weise bis 215 ° und erhielt die Temperatur etwa 5 Minuten lang auf dieser Höhe, wobei ich durch Schütteln das oben schwimmende Oel mit der Schwefelsäure in innige Berührung brachte. Die Anfangs braune Farbe ging nun infolge von Kohleausscheidung in ein vollständiges schwarz über, und es liess sich daher nach dem Erkalten nicht erkennen, ob ein flüssiges Produkt vorlag. Das Gemisch wurde nun in Wasser eingegossen und der Kohlenwasserstoff mit Aether abgehoben. Nach Verdunstung des Aethers blieb im Verhältniss zu den angewandten 10 Gramm nur wenig flüssiges Produkt zurück, in dem auch noch etwas festes Dibromparaxylol gelöst war. Allem Anschein nach war die Hauptmasse verkohlt und war auch die Abscheidung von Kohle eine ganz bedeutende. Auch in der schwefelsäurehaltigen Lösung konnten nach dem neutralisieren mit kohlensaurem Baryum nur Spuren von Sulfosäuren nachgewiesen werden.

Um nun eine bessere Ausbeute zu erhalten, erhitzte ich stets je 10 Gramm mit etwa der dreifachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen. Doch entweder war die Umlagerung auch nach längerem Erhitzen auf 210° garnicht erfolgt und ich gewann nur festes Dibromparaxylol wieder, oder die Temperatur von etwa 215° war zu hoch, oder die Einwirkung zu langedauernd gewesen, so dass starke Verkohlung eingetreten war. Da die schliessliche Ausbeute an flüssigem Kohlenwasserstoff etwa 4 % des angewandten symmetrischen Dibromparaxyloles betrug, so konnte ich nur den Siedepunkt zu 260—265° bestimmen.

Die in geringer Menge erhaltenen Sulfosäuren wurden in das Baryumsalz und dieses sodann in das Natriumsalz übergeführt. Die aus dem Natriumsalz abgesprengten bromierten Kohlenwasserstoffe gingen bei der Fraktion von 260—265° über. Der Hauptbestandteil war ein festes Produkt, das seinem Schmelzpunkt 75,5° nach zu urteilen, nur als das symmetrische Dibromparaxylol anzusprechen war. Der aus dem sulfonsaurem Natriumsalz abgesprengte flüssige Teil konnte auch hier der geringen Quantität wegen nicht untersucht werden.

Dieselben Resultate wie mit dem symmetrischen Dibromparaxylol erzielte ich auch mit dem bei 88° schmelzenden symmetrischen Dibromorthoxylol. Auch hier war die Ausbeute äusserst gering, und konnte nur mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass sich, wenn auch nur in geringen Mengen, die Sulfonsäure des symmetrischen Dibromorthoxylols gebildet hatte. Ein flüssiger bromierter Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 275—280° war sowohl direkt erhalten, als auch aus dem sulfonsauren Natriumsalz mit Salzsäure unter Druck abgesprengt worden,

doch konnte die Identität mit dem bei 277 ° siedenden benachbarten Dibromorthoxylol nicht zur Genüge nachgewiesen werden.

Es ist allerdings wahrscheinlich, dass sowohl die direkt bei der Umlagerung erhaltenen, als auch die aus den sulfonsauren Natriumsalzen abgesprengten Bromprodukte identisch sind mit dem benachbarten Dibromparaxylol vom Siedepunkt 260—264 °, beziehentlich mit dem benachbarten bei 277 ° siedenden Dibromorthoxylol, um so mehr, als aus dem symmetrischen Dibrommetaxylol ebenfalls das benachbarte entsteht, doch kann diese Vermutung nicht als Behauptung aufgestellt werden, da ja ausser dem symmetrischen und benachbarten Dibromxylol auch ein unsymmetrisches entstehen könnte, das bis jetzt allerdings noch nicht bekannt ist.

Da vorstehende Untersuchungen nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, sollte ich nunmehr versuchen eine molekulare Umlagerung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichlormetaxylol zu erzielen.

Dichlormetaxylol.

Eine Dichlor-Verbindung des reinen Metaxyloles fand ich in dem Handbuch von Beilstein nicht angegeben. Nur aus dem rohen Xylol war von Hollemann[1]) eine Dichlor-Verbindung dargestellt worden, und giebt er den Schmelzpunkt zu 30—40 °,

[1]) Annalen. 144. 268.

d. h. in der Hand schmelzend, und den Siedepunkt zu 222° an. Ferner fand ich eine Notiz,[1]) der zufolge ich annehmen musste, dass bereits das Dichlormetaxylol von Herrn Burstert in Freiburg dargestellt worden sei. Auf eine diesbezügliche Anfrage erhielt ich keine Antwort, und nahm daher an, dass Herr Burstert seine Untersuchungen über Chlormetaxylole aufgegeben habe.[2])

Die Darstellung des Dichlormetaxyloles geschah nach der Methode, die Herr Professor Claus bei der Darstellung der Chlororthoxylole[3]) angewandt hat. Als Ausgangsmaterial diente 1 Kilo Metaxylol, bezogen von Langfeld und Reuter in Bramow. Nach Zusatz von 5 % Jod chlorierte ich je 500 Gramm unter gutem Kühlen bis zur entsprechenden auf Dichlorxylol berechneten Gewichtszunahme. Das Einleiten des Chlors musste bei Anwendung von 500 Gramm Xylol etwa 50 Stunden lang ausgeführt werden. Das chlorierte Xylol blieb flüssig, erstarrte aber leicht bei 0° zu einer blätterig krystallinischen Masse. Zur Entfernung des Jods wurde mit Natronlauge geschüttelt und schliesslich, da sich das Jod nicht ganz entfernen liess, mit der Lauge gekocht. Die gelbliche Flüssigkeit wurde sodann der fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei zuerst etwas unangegriffenes Xylol, sodann etwas Monochlorxylol überging. Das nun-

---

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft. XVIII. 1368.

[2]) Erst später, nachdem ich das symmetrische und benachbarte Dichlormetaxylol, sowie die entsprechenden Sulfonsäuren bereits dargestellt hatte, kam mir die Dissertation von Herrn Burstert über Chlormetaxylole zu Gesicht, allerdings ohne dass dadurch eine Aenderung meines Arbeitsplanes nötig geworden wäre.

Vergl. Journal f. praktische Chemie. B. 41. Nr. 11; 552.

[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. B. XVIII. 1368.

mehr folgende Destillat war aber noch nicht reines festes Dichlormetaxylol, sondern es war und blieb in einem Oel gelöst. Das zuletzt übergehende Produkt erstarrte im Kühler und erwies sich als festes Dichlormetaxylol mit sehr wenig Tetrachlormetaxylol.

Um das Dichlormetaxylol zu reinigen, wurde es zunächst für sich fraktioniert und das hauptsächlich von 215—225 ° übergehende Produkt der nochmaligen Fraktion unterworfen. Trotzdem das Monochlorxylol vom Siedepunkt 186,5 ° nicht mehr vorhanden zu sein schien, blieb das Dichlorxylol doch flüssig, während es von Hollemann als ein in der Hand schmelzender Körper angegeben worden ist. Nach Analogie der früher von mir dargestellten, bereits bekannten festen und flüssigen Dibromxylole glaubte ich auch hier ein Gemenge eines festen und eines flüssigen Dichlorxyloles vor mir zu haben, und wurde meine Vermutung bald bestätigt.

Als geeignetste Methode zur Trennung des festen Produktes vom flüssigen erwies sich das Erstarrenlassen in Kältemischung und Absaugen bei etwa 0 °. Diese Manipulation musste so lange wiederholt werden, bis auf dem Filter kein festes Produkt mehr zurückblieb. Das erhaltene feste Dichlormetaxylol wurde mit eiskaltem Alkohol gewaschen und sodann aus heissem Alkohol krystallisiert. Nach öfterem Umkrystallieren zeigte es den konstanten Schmelzpunkt 68,5 ° und siedete unzersetzt bei 223—224 °.

Das flüssige Dichlormetaxylol wurde mehrmaliger Fraktion über schmelzendem Aetzkali unterworfen, um das hartnäckig anhaftende Jod zu entfernen. Das schliesslich scheinbar jodfreie Oel siedete von 221 – 223 ° und erstarrte bei — 18 °.

Wie bekannt ist es aber nicht möglich durch Erstarrenlassen und Absaugen ein Oel völlig von dem darin gelösten Produkt zu reinigen, ich erhitzte daher das flüssige Dichlormetaxylol mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 220° in der Absicht es chemisch rein darzustellen. Auf diese Weise glaubte ich einesteils die Jodverbindungen, in denen das Jod jedenfalls substituiert ist, zu zerstören, andernteils das feste Dichlormetaxylol in das flüssige umzulagern, wie später angegeben werden wird. In der That färbte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod tief violett, doch war der Verlust durch die eingetretene Verkohlung ein sehr bedeutender und schliesslich konnte ich für absolute Reinheit auch nicht garantieren. Völlig rein wurde es aus dem gereinigten Kaliumsalz seiner Sulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 220° abgesprengt, und zeigte nun den Siedepunkt 221,5° und den Erstarrungspunkt —20°.

Der Beweis, dass das feste und flüssige Produkt beides wirklich Dichlormetaxylole waren, wurde durch die Chlor-Bestimmungen erbracht. Dieselben wurden nach der Methode von Carius mit chlorfreier Salpetersäure ausgeführt.

Berechnet Cl = 40,57 %.

Gefunden bei dem festen Dichlormetaxyl 40,39 %.

„ „ „ flüssigen „ 40,20 %.

Sulfonsaure Salze des festen Dichlormetaxyloles.

Um von vornherein eine differenzierende Wirkung der Schwefelsäure auf das feste Dichlormetaxylol zu vermeiden, benutzte ich zur Sulfonierung das

Schwefelsäurechlorhydrin. Ich trug fein zerriebenes Dichlormetaxylol in mehr als die berechnete Menge gut gekühltes Schwefelsäurechlorhydrin ein, und liess das Gemenge, indem ich öfters umschüttelte, an einem kühlen Orte stehen. Die Einwirkung ging sehr langsam und schwierig von statten. Den dicken Brei goss ich in eine flache Schale und setzte ihn der feuchten Luft aus. Nach längerem Stehen war genügend Wasser angezogen worden, und wurde das entstandene Sulfochlorid durch Wasserzusatz völlig zerlegt. Das abfiltrierte unangegriffene Dichlormetaxylol konnte leicht rein wiedergewonnen werden, indem ich es mit Wasserdampf destillierte.

Das Natriumsalz

krystallisiert in dünnen Blättchen, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz

bildet feine weiche Nadeln, die in heissem Wasser und auch in viel kaltem Wasser löslich sind.

Das Baryumsalz

ist nur in viel heissem Wasser löslich und krystallisiert in glänzenden Blättchen.

Das Calciumsalz

krystallisiert aus heissem Wasser beim Erkalten desselben in kleinen Blättchen.

Das Sulfamid

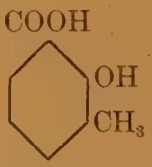
wurde durch Behandlung des Kalisalzes mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhalten. Es krystallisiert aus wenig Alkohol in sehr kleinen Blättchen, die oberhalb 250° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Orientierung der Sulfogruppe

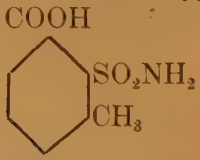
entchlorte ich das Natriumsalz der Sulfosäure, indem ich es mit Zinkstaub und Ammoniak behandelte und einige Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liess. Auf diesem Wege ging die Entchlorung rasch und vollständig vor sich. Es wurde sodann von dem unangegriffen gebliebenen Zink und dem gebildeten Zinkoxyd abfiltriert und das stark ammoniakalische Filtrat zur Trockne eingedampft. Um das mit in Lösung gegangene Chlorammonium, das beim Abdampfen auskrystallisierte zu entfernen, versetzte ich die stark konzentrierte Lösung des Metaxylolsulfonsauren Natrium mit Baryumacetat, krystallisierte das ausgeschiedene Baryumsalz um, und führte es durch schwefelsaures Natrium wieder in das Natriumsalz über. Dieses wurde durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das entsprechende Metaxylolsulfamid verwandelt, das aus Wasser in langen glänzenden Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 113° zeigte.

Zum weiteren Nachweis der Stellung der Sulfogruppe stellte ich aus dem Metaxylolsulfamid die Sulfaminmetatoluylsäure und daraus die Oxytoluylsäure dar. Zu diesem Zweck löste ich das Metaxylolsulfamid in heissem Wasser, dem ich etwas Kaliumkarbonat zusetzte, und fügte allmählig bei Wasserbadwärme eine Lösung von Kaliumpermanganat in Wasser hinzu. Nach eingetretener Entfärbung wurde von dem abgeschiedenen Maganoxyd abfiltriert und die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Die gebildete Sulfamintoluylsäure wurde

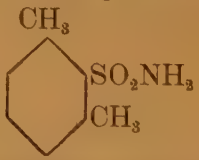
mit Salzsäure gefällt und nach dem Filtrieren und Trocknen mit Kaliumhydrat im Silbertiegel geschmolzen. Aus der Schmelze konnte ich weder nach dem Ansäuern, noch mit Aether eine genügende Menge Oxytoluylsäure erhalten, doch erfolgte mit Eisenchlorid eine violette Färbung, durch welche für das Vorhandensein der Oxytoluylsäure der Beweis erbracht ist. Da dieser eisenbläuenden Oxytoluylsäure nach Jacobsen[1]) die benachbarte Konstitution zukommt,



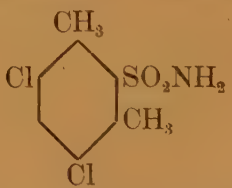
so wird die Sulfogruppe folgende Stellung haben:



Sulfamin-m-toluylsäure.



Metaxylolsulfamid.



Dichlor-m-xylolsulfamid[2])

[1]) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft. B. 11. 902.

[2]) Ueber die Stellung der Chloratome siehe weiter unten.

Die Sulfonierung

des flüssigen Dichlormetaxyloles geht sehr leicht beim Eintragen in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin vor sich. Die Darstellung ist ebenso, wie bereits bei der Sulfonierung des festen Dichlor-m-xylols angegeben.

Das Natriumsalz

ist in viel kaltem Wasser löslich und krystallisiert aus wenig heissem Wasser in feinen Nädelchen.

Das Kaliumsalz

lässt sich am leichtesten rein darstellen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert aus heissem Wasser in weichen glänzenden Nädelchen mit einem Molekül Krystallwasser.

Das Baryumsalz

löst sich nur in heissem Wasser und krystallisiert in zarten Blättchen.

Das Calciumsalz

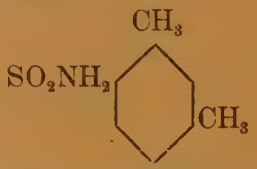
krystallisiert in dünnen glänzenden Blättchen, die in heissem Wasser löslich sind.

Das Sulfamid

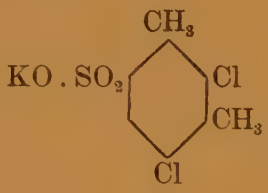
scheidet sich aus wenig Alkohol in kleinen Blättchen ab, die erst über 300 ° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Orientierung der Sulfogruppe der Sulfosäure, die dem flüssigen Dichlormetaxylol entspricht, wurde das Kaliumsalz, das sich leicht rein darstellen

lässt, mit Zinkstaub und starkem Ammoniak entchlort, und in derselben Weise wie früher angegeben, ein Metaxylolsulfamid dargestellt. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 136°. Da es sich chlorfrei erwies, so ist es identisch mit dem bei 137° schmelzenden α-Metaxylolsulfamid,



und würde demnach der Sulfogruppe im Dichlormetaxylolsulfonsauren Kalium folgende Stellung zukommen:



Zur Ortsbestimmung der Chloratome

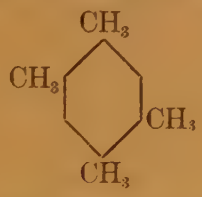
in den beiden Dichlormetaxylolen wurde je 30 Gramm mit der auf Tetramethylbenzol berechneten Menge Natrium und Jodmethyl in Aether gelöst und unter Fernhaltung der Feuchtigkeit am Rückflusskühler gelinde erwärmt.

Die Ueberführung des festen Dichlormetaxyloles in das Tetramethylbenzol nahm sehr viel Zeit in Anspruch und fügte ich schliesslich einige Tropfen Essigäther hinzu, um die Reaktion zu beschleunigen. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde über dem gebildeten Halogennatrium fraktioniert. Der dabei erhaltene feste Kohlenwasserstoff ging von 185—225° über. Zur weiteren Reinigung wurde er

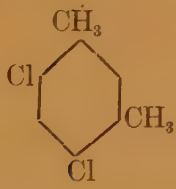
nochmals fraktioniert und siedete der grösste Teil von 185—195°, der kleinere von 220—225°. Nach dem Umkrystallisieren dieser beiden Fraktionsprodukte aus Alkohol, zeigte das erstere den Schmelzpunkt 80° und den Siedepunkt 190° und erwies sich somit als Durol, um so mehr als Chlor darin nicht nachzuweisen war.

Der bei 220—225° siedende Teil war Dichlormetaxylol vom Schmelzpunkt 68,5°.

Da das Durol die symmetrische Konstitution



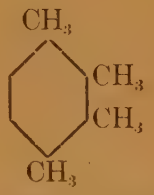
hat, so muss dem festen Dichlormetaxylol die Formel



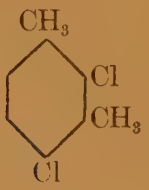
zukommen.

Die Methylierung des flüssigen Dichlormetaxyloles ging leichter und schneller von statten, als die des festen. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich ein flüssiges Destillationsprodukt, das nach mehrmaligem Fraktionieren den Siedepunkt 200—204° zeigte. Vorausgesetzt, dass dies in der That ein Tetramethylbenzol war, so würde es dem Siedepunkt nach zu urteilen nur Prehnitol sein können. Ein sicherer Beweis wurde noch dadurch geliefert, dass ich das Prehnitol durch Schwefelsäurechlorhydrin in

die Prehnitolsulfosäure und diese zuletzt in das Prehnitolsulfamid überführte, das den Schmelzpunkt 187 ° zeigte. Dasselbe entstand erst nach längerer Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Sulfochlorid. Das Prehnitol ist das benachbarte Tetramethylbenzol,



es muss also das flüssige Dichlormetaxylol die Formel



haben.

Umlagerung des s-Dichlor-m-xylol durch Schwefelsäure.

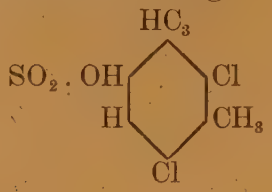
Ich erhitzte zunächst 10 Gramm festes Dichlormetaxylol mit 30 Gramm gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure auf 200 ° und liess sodann erkalten. Da sich nach dem Erkalten über der Schwefelsäure dieselben grossen blättrigen Krystalle wieder abschieden, so wurde noch bis 210 ° erhitzt. Doch auch da zeigte sich noch nicht die gewünschte Einwirkung. Ich brachte nun ein Steigrohr an, um bei der hohen Temperatur — es siedet ja bei 223—224 ° — nicht zu grosse Verluste zu erleiden, und erhitzte nunmehr schnell und unter beständigem Schütteln

bis zum Siedepunkt. Schon vor dem Sieden war ein Teil in dem Steigrohr sublimiert, und musste von da wieder herabgeschmolzen werden. Es trat starke Färbung durch Kohle auf und es begann die Entwicklung von schwefliger Säure, die auch während des Erkaltens noch einige Zeit anhielt. Nach dem Erkalten liess sich der vollkommenen Schwarzfärbung wegen nicht erkennen, ob noch festes Dichlormetaxylol vorhanden war. Das Gemisch wurde nun in Wasser eingegossen und die schwefelsaure Lösung abfiltriert. Auf dem Filter blieb viel Kohle und ein Oel zurück. (Es wurde hierzu ein Faltenfilter aus bestem schwedischen Papier benutzt, das einesteils das Oel zurückhielt, andernteils durch das feine Kohlepulver nicht verstopft wurde.) Nach dem Auswaschen dieser Rückstände auf dem Filter mit Wasser, wurde Filter sammt Inhalt in einem Kolben mit heissem Wasser übergossen, und das Oel mit Wasserdampf überdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde es fraktioniert. Es ging fast vollständig von 220—225° über und blieb nur eine harzige Masse zurück, die in Alkohol und Aether unlöslich war. In Chloroform zeigte sie sich löslich, es schieden sich aber bei dem Verdunsten des Lösungsmittels keine Krystalle ab, und nach völliger Entfernung des Chloroforms lag dieselbe harzige Masse wieder vor. Ebenso verhielt es sich mit dem Rückstand, der nach dem Destillieren mit Wasserdampf im Kolben zurückgeblieben war.

Das von 220—225° übergehende Oel wurde zum Erstarren gebracht, und bei einer Temperatur von mindestens 0° abgesaugt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis anscheinend kein festes von der Schwefelsäure unangegriffen gebliebenes Dichlormetaxylol in dem flüssigen gelöst war. Bei nunmehriger Fraktion zeigte es den Siedepunkt 222°,

während das wieder gewonnene feste Dichlorxylol nach dem Umkrystallieren aus Alkohol bei 68,5° schmolz.

Das flüssige bei 222° siedende Produkt wurde mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfoniert und die sulfonsauren Salze dargestellt; dieselben zeigten sich identisch mit den schon beschriebenen Dichlormetaxylolsulfonsauren Salzen, in denen die Chloratome die 2te und 4te Stellung



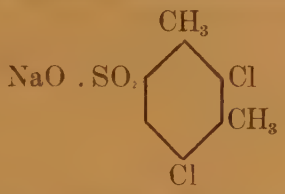
inne haben.

Eine Chlorbestimmung des aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure abgesprengten Chlorxylols vom Siedepunkt 221,5° ergab den Gehalt an 2 Atomen Chlor.

Sicher wurde aber die Identität erst durch einen genauen Vergleich der sulfonsauren Kalisalze bewiesen. Beide krystallisierten aus wenig heissem Wasser in weichen schönen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Auch in Bezug auf ihre Löslichkeit zeigten sie sich gleich. Zur Konstatierung der Löslichkeit wurden je 0,5 Gramm in je 20 cbctr. Wasser in der Wärme gelöst. Nach 24stündigem Stehen wurden bei gleicher Temperatur je 10 Kubikcentimeter der Mutterlauge in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wog in dem einem Falle 0,138, im andern 0,136 Gramm. Es waren somit 0,276 beziehentlich 0,272 Gramm gelöst geblieben, während das auskrystallisierte Salz 0,224 bez. 0,228 Gramm wog.

Das schwefelsaure Filtrat, welches nach der Umlagerung erhalten worden war, wurde mit kohlen-

saurem Baryum neutralisiert und heiss von den unlöslichen anorganischen Salzen abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeengt und aus dem Baryumsalz der Sulfosäure mit schwefelsaurem Natrium das oder vielmehr die Natriumsalze dargestellt. Deren Lösung wurde eingedampft, bis sich in der Hitze feine Nädelchen abschieden; dieselben zeigten sich identisch mit dem v-Dichlormetaxylolsulfonsauren Natrium



Aus ihnen wurde der Kohlenwasserstoff abgesprengt, der in üblicher Weise durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde, und sodann den Siedepunkt des flüssigen Dichlormetaxyloles 221 - 222 ° zeigte.

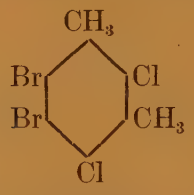
Die Mutterlauge dieses sulfonsauren Natriumsalzes wurde wieder bis zur Krystallisation eingedampft. Es krystallisierten zarte Nädelchen, aus denen mit Salzsäure im Rohr ein fester chlorierter Kohlenwasserstoff abgesprengt wurde, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 68,5 ° zeigte. Es war dies reines s-Dichlormetaxylol.

Die durch Umlagerung erzielte Ausbeute an flüssigem v-Dichlormetaxylol betrug etwa 12 Prozent des angewandten festen s-Dichlormetaxyloles. Sulfosäuren der beiden Dichlormetaxylole waren nur in geringer Menge entstanden, und konnte aus ihnen nur etwa ein Gramm reinen Dichlor-m-xyloles erhalten werden. Andere Chlorverbindungen des Metaxylols oder das Metaxylol selbst konnten in keiner Weise nachgewiesen werden, weder bei der Darstellung der sulfonsauren Salze noch bei der

Fraktion der aus ihnen abgesprengten Kohlenwasserstoffe.

In welcher Weise die Wanderung der Chloratome zu erklären ist, liess sich nicht ermitteln, wahrscheinlich ist aber, dass sie in der Sulfosäure stattfindet, die dann durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure wieder in einen chlorierten Kohlenwasserstoff verwandelt wird.

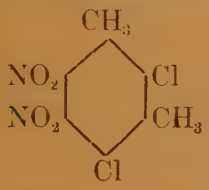
Dibrom-v-dichlor-m-xylol



entsteht leicht beim Eintragen von überschüssigem Brom in das kalt gehaltene benachbarte Dichlor-m-xylol. Der entstandene Krystallbrei wird mit Natronlauge gewaschen, und aus Eisessig krystallisiert. Das Dibrom-v-dichlor-m-xylol bildet seidenglänzende Nädelchen, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 215° schmelzen. Eine Halogenbestimmung ergab die Reinheit der Substanz, indem auf zwei Atome Chlor zwei Atome Brom kamen.

0,25 gr. gaben 0,498 gr. AgCl + AgBr.
Hieraus gefunden AgCl = 0,216 . AgBr. = 0,282.
Cl = 0,0534 Br = 0,120.
Berechnet Cl = 21,32 % Br = 48,39 %.
Gefunden Cl = 21,36 % Br = 48,00 %.

Dinitro-v-dichlor-m-xylol

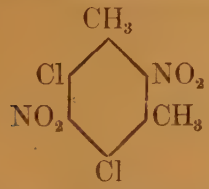


entsteht beim Behandeln von v-Dichlor-m-xylol mit warmer Salpeterschwefelsäure. Es löst sich leicht in warmem Alkohol und muss öfters umkrystallisiert werden, um es von dem v-Dichlor-m-xylol zu befreien.

Es bildet glänzend blassgelbe Nädelchen, die bei 155° schmelzen, die aber trotz des verhältnismässig niedrigen Schmelzpunktes durch die Chlorbestimmung als Dinitroprodukt erkannt wurden.

Cl gefunden 27,50 %
berechnet 26,79 %.

Dinitro-s-dichlor-m-xylol



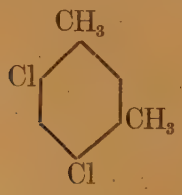
entsteht bei längerer Erwärmung von s-Dichlor-m-xylol mit Salpeterschwefelsäure. Es krystallisiert aus Essig und Alkohol in kurzen harten Prismen, die bei 215° schmelzen.

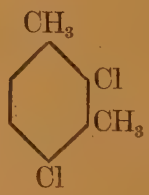
Chlorbestimmung:

Cl gefunden 26,47 %
berechnet 26,79 %.

Versuche zur Darstellung eines Trichlor-m-xyloles.

Ein Trichlor-m-xylol ist von Burstert[1]) angegeben worden, jedoch ist der Konstitutionsnachweis nicht ausgeführt worden. Ich chlorierte je 50 Gramm reines festes s-Dichlormetaxylol, gelöst in Chloroform, und reines flüssiges v-Dichlormetaxylol, dem höchstens Spuren des festen beigemengt sein konnten, zu Trichlor-m-xylol unter Zusatz von 5 % Jod und bei beständiger Kühlung. Ich hegte die Ansicht, dass, falls aus diesen beiden Verbindungen ein und dasselbe Trichlor-m-xylol entstehen würde, bei einer direkten Chlorierung des Metaxyloles überhaupt nur ein Trichlorxylol entstehen könnte, da ja stufenweise die Chlorierung erfolgt. Auf diese Weise hoffte ich am einfachsten die Konstitution des Trichlor-m-xyloles nachweisen zu können, denn da dem festen Dichlor-m-xylol die symmetrische Stellung, dem flüssigen aber die benachbarte zukommt,

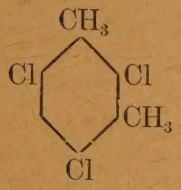




so ist leich ersichtlich, dass, falls aus ihnen ein und dasselbe Trichlor-m-xylol entsteht, demselben die Formel

---

[1]) Dissertation. Freiburg.



zukommen muss.

Nachdem die auf Trichlorxylol berechnete Menge Chlor aufgenommen war, wurde mit Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillierkolben blieb reines

Tetrachlor-m-xylol

zurück, das, aus Eisessig krystallisiert, biegsame Nädelchen vom Schmelzpunkt 212 ° zeigte. Eine Chlorbestimmung ergab den Gehalt an vier Atomen Chlor.

0,278 Gramm gaben 0,652 AgCl.

Hieraus gefunden Cl = 0,161 = 57,91 %
berechnet = 58,19 %.

Das mit Wasserdampf übergegangene Produkt war bei Anwendung des festen Dichlormetaxyloles völlig erstarrt, bei Anwendung des flüssigen Dichlormetaxyloles dagegen zähflüssig. Das flüssige Produkt wurde in der Kälte abgesaugt und erwies sich als reines unangegriffenes v-Dichlor-m-xylol. Die in beiden Fällen erhaltenen festen Produkte wurden aus viel Alkohol krystallisiert, aus dem sie in biegsamen Nädelchen auskrystallisierten. Der Schmelzpunkt wurde zu etwa 130 ° gefunden, während ihn Burstert mit 117 ° angiebt. Beim nochmaligen Krystallisieren aus viel Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf etwa 155 °, dann auf 190 ° und schliesslich bis auf 212 °.

Ich unterwarf nunmehr das scheinbare Trichlor-m-xylol der fraktionierten Krystallisation, konnte

aber kein Trichlor-m-xylol isolieren, sondern erhielt stets Dichlor-m-xylol und Tetrachlor-m-xylol. Und diese Resultate erhielt ich nicht nur beim Chlorieren von v-Dichlor-m-xylol und s-Dichlor-m-xylol, sondern auch bei dem Chlorieren des Metaxyloles bis zu dem auf Trichlorxylol berechneten Gewicht.

Einen andern Nachweis des Trichlor-m-xyloles versuchte ich, indem ich das scheinbare Trichlor-m-xylol vom Schmelzpunkt 130 ° mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme behandelte. Ein Teil blieb unangegriffen und erwies sich als Tetrachlor-m-xylol. Das erhaltene Nitroprodukt zeigte den Schmelzpunkt 215 ° und wurde sowohl hieran als überhaupt an der Krystallform als Dinitro-s-dichlor-m-xylol erkannt. Auch in der Mutterlauge konnte ein Mononitrotrichlorxylol nicht nachgewiesen werden.

Die Krystalle des Gemenges von Di- und Tetrachlormetaxylol waren scheinbar einheitlich und stellten dünne biegsame Nädelchen dar, die ich ebenso erhielt, wenn ich reines Dichlormetaxylol mit reinem Tetrachlormetaxylol zusammen krystallieren liess.

Dichlororthoxylol.

Der von mir geführte Nachweis der zwei Dichlor-m-xylole machte es mir wahrscheinlich, dass auch beim Chloriren des Orthoxyloles zwei Dichlorprodukte entstehen würden. Ein flüssiges Dichlororthoxylol ist bereits von Professor Claus angegeben worden[1]). Ich chlorierte Orthoxylol bis zum Dichlorprodukt und reinigte es in der üblichen Weise durch destillieren mit Wasserdampf und fraktionieren für sich über Aetzkali. Auf diese Weise erhielt ich ein Oel, das wie angegeben bei 227 ° siedete. Ich liess

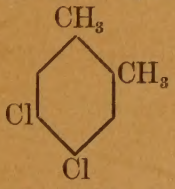
[1]) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. B. XVIII. 1368.

dasselbe in Kältemischung erstarren und saugte bei niederer Temperatur ab. Es blieb ein fester Körper auf dem Saugfilter zurück. Das Erstarrenlassen und Absaugen wurde so lange wiederholt, als noch festes Produkt auf dem Filter zurückblieb. Dasselbe wurde nunmehr in warmem Alkohol gelöst und die Lösung durch Verdunstung an der Luft eingeengt. Es schieden sich dann bei genügender Konzentration lange harte Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 73 ° zeigten, und weder mit dem bei 28,5 schmelzenden Dichlor-m-xylol, noch mit dem bei 71 ° schmelzenden Dichlor-p-xylol[1]) identisch waren.

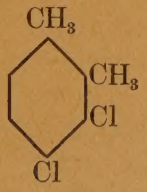
Chlorbestimmung des festen Dichlororthoxyloles:

0,122 gr. ergaben 0,198 AgCl = 0,049 Cl.
Gefunden Cl = 40,20 %.
Berechnet Cl = 40,57 %.

Ueber die Konstitution der beiden Dichlororthoxylole ist noch nichts bekannt. Nach Analogie des Dibrom-m-xyloles mit dem Dichlor-m-xylol könnte man jedoch für das feste Dichlor-o-xylol analog dem festen Dibrom-o-xylol die symmetrische



für das flüssige die benachbarte Konstitution aufstellen.



[1]) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. B. XVIII. 2099.

Doch entsteht das feste Dichlor-o-xylol in bedeutend geringerer Menge als das flüssige, während sich bei den Dibrom-o-xylolen das feste und flüssige das Gleichgewicht halten.

Das Schlussresultat, das ich aus meinen Untersuchungen ziehen kann, ist die Uebereinstimmung der Chlorxylole mit den Bromxylolen im Allgemeinen und das analoge Verhalten des Dichlor- und Dibrommetaxyloles gegen Schwefelsäure im Besondern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt und erfreute ich mich der liebenswürdigen Unterstützung von Seiten des Herrn Dr. Töhl, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abzustatten mir erlaube.